

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10298216  
PUBLICATION DATE : 10-11-98

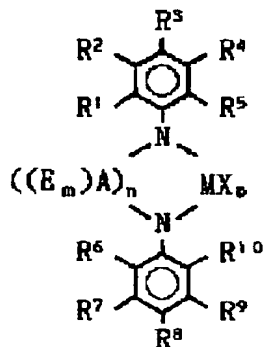
APPLICATION DATE : 25-04-97  
APPLICATION NUMBER : 09109916

APPLICANT : MITSUI CHEM INC;

INVENTOR : FUJITA TERUNORI;

INT.CL. : C08F 4/64 C08F 10/00

TITLE : OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST  
AND OLEFIN POLYMERIZATION  
METHOD



**ABSTRACT :** **PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a catalyst which has excellent olefin polymerization activity and gives a high-molecular-weight polymer by using as the constituents a specified transition metal amide compound and compound(s) selected from an organometal compound, an organoaluminum oxy compound and a compound that reacts with a transition metal amide compound to form an ion pair.

**SOLUTION:** The transition metal amide compound used is represented by the formula [wherein M is an atom of any one of groups 3 to 6 transition metals; R¹ to R¹⁰ are each H, halogeno, a (halogenated) hydrocarbon group, organosilyl, alkoxy, aryloxy, etc., provided that at least one of R¹ to R⁵ and R⁶ to R¹⁰ respectively is a group other than H; m is 0 to 2; n is 4 or 5; A is an atom of any one of groups 13 to 16 elements; E is a substituent having at least one atom selected from C, H, O, a halogen atom, N, S, P, B and Si; p is 0 to 4; and X is H, a halogen atom, a 1-20C (halogenated) hydrocarbon group, an O-containing group, an S-containing group, or an Si-containing group]. Examples of at least one compound selected include trimethylaluminum, aluminoxane and trifluoroborane.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298216

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 4/64  
10/00

C 0 8 F 4/64  
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-109916

(22) 出願日 平成9年(1997)4月25日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 斎 藤 純 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤 田 照 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

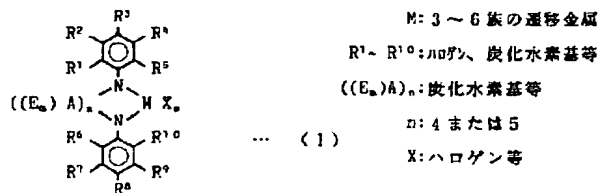
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

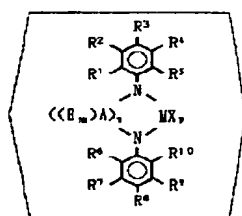
【課題】 優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るオレフィン重合用触媒は (A) 下記式 (I) で表される遷移金属アミド化合物と、(B) 有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびイオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

【化1】

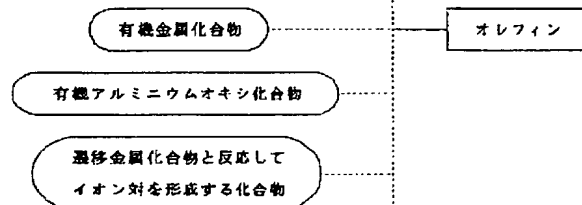


(A) 遷移金属成分



M: 3 ~ 6 族の遷移金属原子  
R<sup>1</sup> ~ R<sup>10</sup>: H、炭化水素基等  
(E<sub>n</sub>)A<sub>n</sub>: 炭化水素基等  
n: 4 または 5  
X: ハロゲン等

(B) 有機金属成分



(C) 第3成分

( 微粒子担体 )

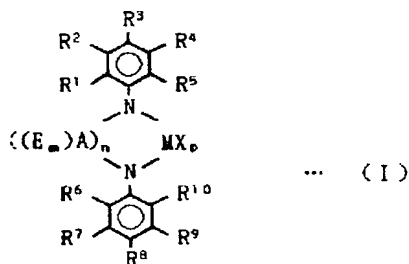
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属アミド化合物

(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



(式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、 $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15}_2$  または  $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$  (ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{17}$ は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す。)を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、また $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

mは、0～2の整数であり、

nは、4または5であり、

Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、

Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

pは、0～4の整数を示し、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。

【0003】このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】また、Organometallics 1996, 15, 562-569には、 $[\text{Mes}_2\text{BNCH}_2\text{CH}_2\text{NBMes}_2]_2$ で示されるビス(ボリルアミド)配位子を有する周期表4族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅かに示すことが記載されている。

【0006】ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。このような状況のもとオレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法の出現が望まれている。

【0007】

【発明の目的】本発明は、優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0008】

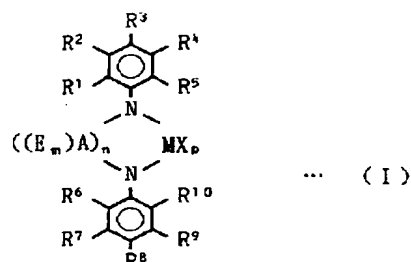
【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属アミド化合物

(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0009】

【化2】



【0010】(式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、 $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アロキシ基、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15}_2$  または  $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$  (ただし、 $R^{11} \sim R^{17}$ は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す。)を示し、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、また $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^6 \sim R^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、mは、0～2の整数であり、nは、4または5であり、Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、pは、0～4の整数を示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。)

本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合させることを特徴としている。

【0011】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0012】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) 下記一般式(1)で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属アミド化合物

(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれ

る少なくとも1種の化合物とから形成されている。

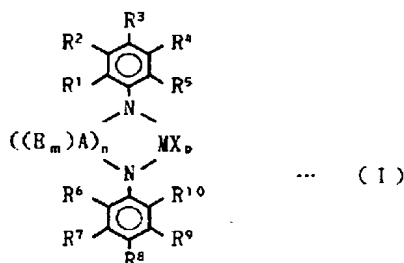
【0013】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属アミド化合物

本発明で用いられる(A) 遷移金属アミド化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0014】

【化3】



【0015】式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

【0016】 $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アロキシ基、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15}_2$  または  $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ を示す。ただし、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つは水素以外の基であり、かつ $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つは水素以外の基である。

【0017】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0018】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

【0019】アルコキシ基として具体的には、メトキ

シ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0020】 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15}$ 、または $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ (ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{17}$ は炭素原子数が1~5のアルキル基を示す。)で示される基としては、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$ などが挙げられる。

【0021】また $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族

環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

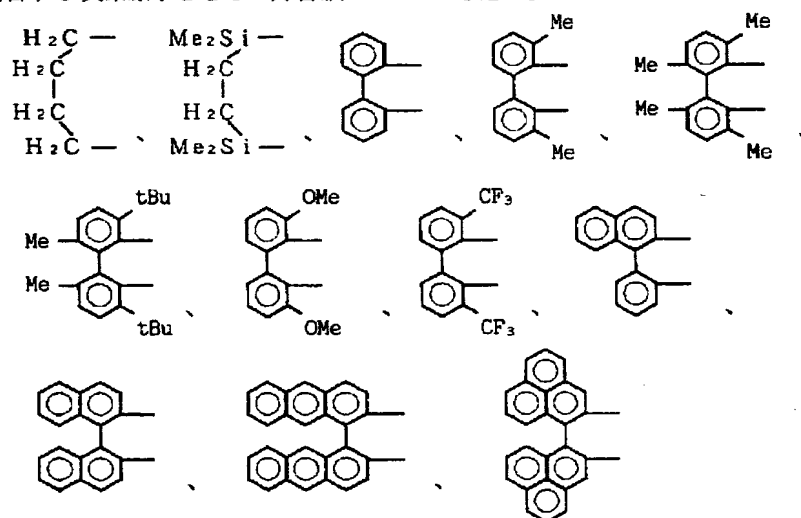
【0022】 $m$ は、0~2の整数である。 $n$ は、4または5である。 $A$ は、互いに同一でも異なっているもよく、周期表第13~16族の原子を示し、具体的にはホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。

【0023】 $E$ は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する置換基である。また $E$ で示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0024】このような2個の窒素原子を結合する基として具体的には以下のような2価の結合基などが挙げられる。

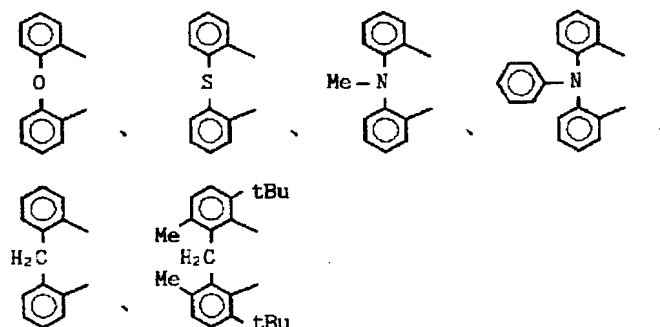
【0025】

【化4】



【0026】

【化5】



【0027】なお、上記例示中、 $\text{Me}$ はメチル基を示し、 $\text{tBu}$ はtert-ブチル基を示す。 $p$ は、0~4の整数である。

【0028】 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含

有基を示す。なお、 $p$ が2以上の場合には、 $X$ で示される複数の基は、互いに同一でも異なっているもよい。

【0029】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げ

られ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0030】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリーールアルコキシ基などが挙げられる。

【0031】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロル

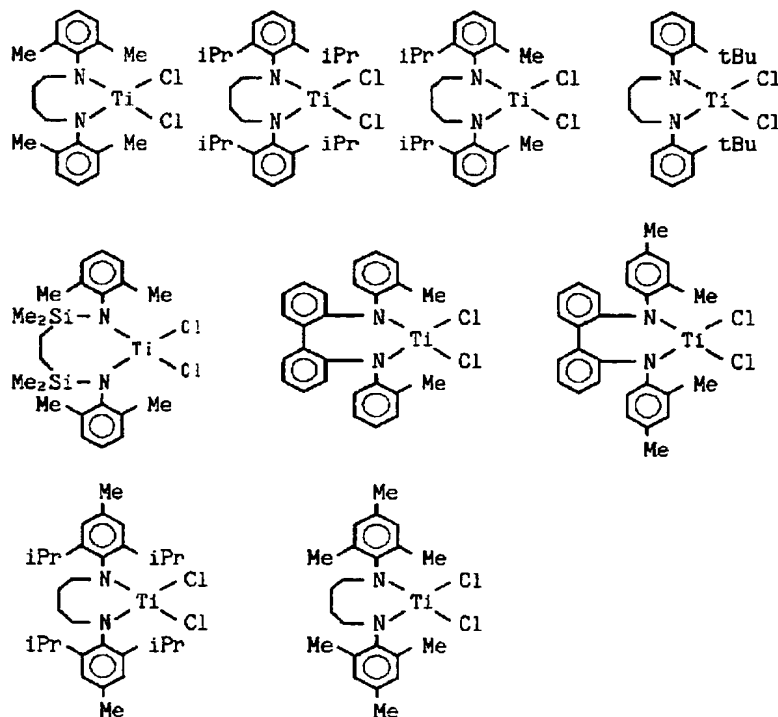
ベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0032】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0033】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。以下に、上記一般式（I）で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

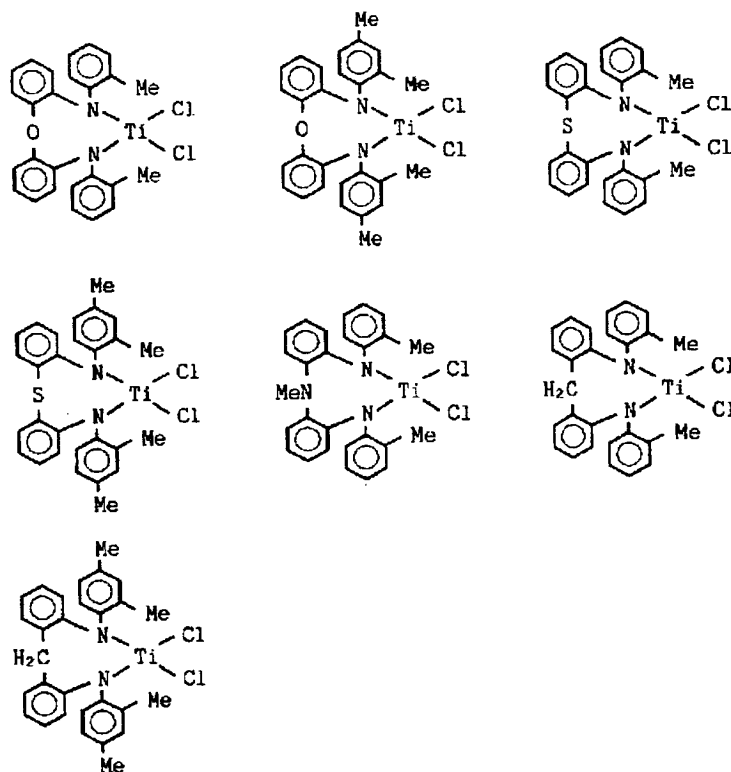
【0034】

【化6】



【0035】

【化7】



【0036】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。

【0037】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### (B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0038】(B-1a) 一般式  $R^a_n Al(OR^b)_n H_p X_q$  (式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは  $0 < m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0039】(B-1b) 一般式  $M^2 AlR^a_4$  (式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0040】(B-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$  (式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$  はMg、ZnまたはCdを示す。) で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0041】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R^a_n Al(OR^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは  $1.5 \leq m \leq 3$  の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_n AlX_{3-m}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは  $0 < m < 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_n AlH_{3-m}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_n Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは  $0 < m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0042】(B-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、

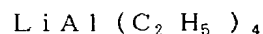


ルアルミニウムなどのトリ $n$ -アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ $sec$ -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_xAl_2(C_5H_{10})_z$ （式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a}_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアル

ミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0043】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0044】前記(B-1b)に属する化合物としては、



$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0045】さらにその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0046】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0047】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0048】(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物  
本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0049】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウム

などの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0050】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0051】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0052】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0053】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0054】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0055】(B-3) 遷移金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる前記遷移金属アミド化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

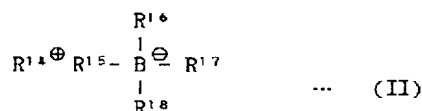
【0056】具体的には、ルイス酸としては、BR

。(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0057】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(II)で表される化合物が挙げられる。

【0058】

【化8】



【0059】式中、R<sup>14</sup>としては、H<sup>+</sup>、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0060】R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0061】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0062】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0063】R<sup>14</sup>としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0064】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、

ジアルキルアミンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを示すこともできる。

【0065】トリフェニル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリフェニルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（*m*,*m*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*m*,*m*-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素などが挙げられる。

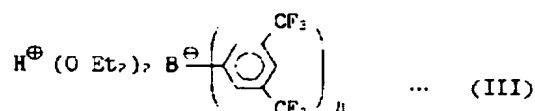
【0066】*N,N*-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえば*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0067】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（トリプロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0068】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、*N,N*-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（III）または（IV）で表されるホウ素化合物などを示すこともできる。

【0069】

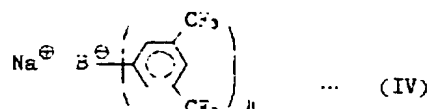
【化9】



【0070】（式中、Etはエチル基を示す。）

【0071】

【化10】



【0072】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン（14）；ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0073】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、6,9-ジカルバデカボラン（14）、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン（13）、2,7-ジカルバウンデカボラン（13）、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（14）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（12）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム7-カルバウンデカボレート（13）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウ

ンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0074】上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属アミド化合物(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体(C)を用いることもできる。

#### 【0075】(C)微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10~300 $\mu\text{m}$ 、好ましくは20~200 $\mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む混合物、たとえば $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを例示することができる。これらの中で $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0076】なお、上記無機酸化物には少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0077】このような(C)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50~1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは100~700 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が0.3~2.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して用いられる。

【0078】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体(C)としては、粒径が10~300 $\mu\text{m}$ の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0079】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属アミド化合物(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、必要に応じて微粒子状担体(C)とからなる。図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す。

【0080】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)(以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合

器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なっているもよい。

【0081】上記の微粒子担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されているもよい。本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0082】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらの不活性化炭化水素媒体のうち脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いるオレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。これらのなかでは、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素およびオレフィン自身が好ましい。

【0083】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

【0084】成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-1)/M]$ が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0085】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0$ ～ $170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧～ $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは常圧～ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0086】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させ

ることによって調節することができる。このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィン；スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィンなどを挙げることができる。

【0087】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を有し、分子量が高いオレフィン重合体を得ることができる。

【0088】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量が高いオレフィン重合体を得ることができる。

【0089】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

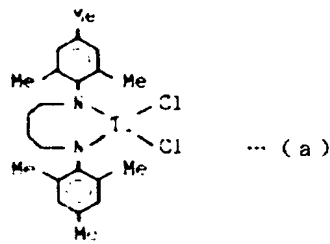
【0090】なお、本実施例において、極限粘度 $([\eta])$ は、 $135^{\circ}\text{C}$ 、デカリン中で測定した。

【0091】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積 $200\text{ml}$ のガラス製オートクレーブにヘプタン $60\text{ml}$ を装入し、次いで1-ヘキセンを $40\text{ml}$ 装入した。これを $50^{\circ}\text{C}$ に保持し、その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1ミリモル、引き続き、下記式(a)で示されるチタン化合物(A-1)を0.002ミリモル加え重合を開始した。常圧窒素雰囲気下、 $50^{\circ}\text{C}$ で5分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、 $130^{\circ}\text{C}$ で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ 0.34dl/gのポリマー2.2gが得られた。

【0092】

【化11】



## 【0093】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製オートクレーブにヘプタン60mlを装入し、次いで1-ヘキセンを40ml装入した。これを50℃に保持し、その後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル、前記式(1)で示されるチタン化合物(A-1)を0.002ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.003ミリモル、この順序で加えて重合を開始した。常圧窒素雰囲気下、50℃で5分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加えて、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$  1.36 dl/gのポリマー2.5gが得られた。

## 【0094】

【実施例3】実施例1の重合において、1-ヘキセンの代わりに、1-オクテン40mlを用いたこと以外は実施例1と同様にして1-オクテンの重合を行った。その結果、 $[\eta]$  0.30 dl/gのポリマー2.0gが得られた。

## 【0095】

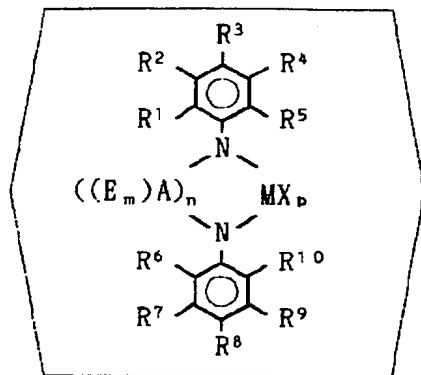
【比較例1】十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製オートクレーブにトルエン60mlを装入し、次いで1-ヘキセンを40ml装入した。これを50℃に保持し、その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1ミリモル、引き続き、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを0.002ミリモル加えて重合を開始した。常圧窒素雰囲気下、50℃で5分間重合を行った後、少量の水を添加し重合を停止した。重合反応液を塩酸水で洗浄後、有機相からトルエンと未反応の1-ヘキセンを減圧留去して、液状ポリマー1.9gが得られた。ガスクロマトグラフィーで生成物を分析した結果、二〜五量体のオリゴマーであった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

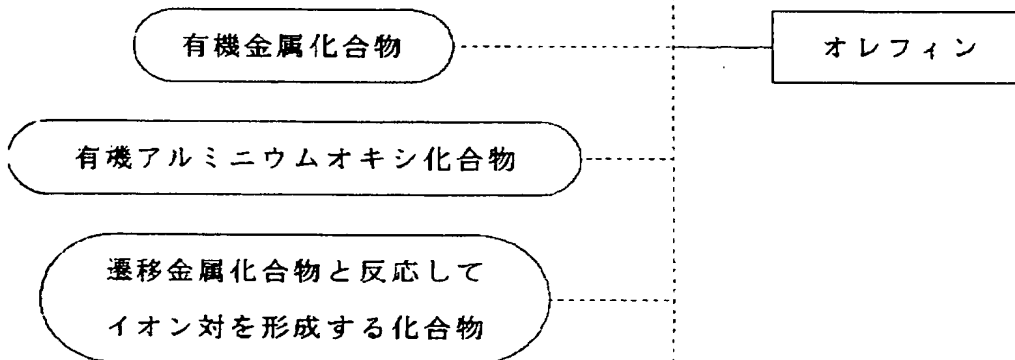
【図1】

## (A) 遷移金属成分



M: 3 ~ 6 族の遷移金属原子  
 $R^1 \sim R^{10}$ : ハロゲン、炭化水素基等  
 $((E_m)A)_n$ : 炭化水素基等  
 $n$ : 4 または 5  
 $X$ : ハロゲン等

## (B) 有機金属成分



## (C) 第3成分

( 微粒子担体 )

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**